

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-305444

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/20

(21)Application number : 10-191559

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1998

(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI
FUJISHIMA HIROAKI

(30)Priority

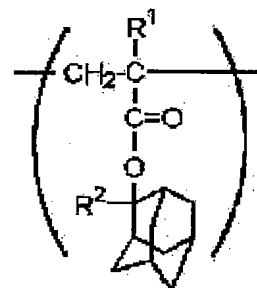
Priority number : 10 37590 Priority date : 19.02.1998 Priority country : JP

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

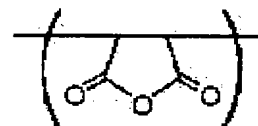
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type resist compsn. excellent in adhesiveness to a substrate and dry etching resistance and having various good resist performances such as resolution and sensitivity by incorporating a resin contg. specified polymn. units and an acid generating agent.

SOLUTION: The resist compsn. contains a resin essentially contg. (meth) acrylic ester polymn. units having 2-alkyl-2-adamantyl as an acid-cleavable group and represented by formula I and polymn. units derived from maleic anhydride and represented by formula II and an acid generating agent. In the formula I, R1 is H or methyl and R2 is 1-8C alkyl. The resin is obtd. by copolymerizing a monomer mixture contg. 20-70 mol.% monomer for deriving the polymn. units represented by the formula I and 20-70 mol.% monomer for deriving the polymn. units represented by the formula II. The resin may further contain other polymn. units such as units derived from norbornene.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-305444

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/039

7/20

識別記号

6 0 1

5 0 5

F I

G 0 3 F 7/039

7/20

6 0 1

5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-191559

(22) 出願日 平成10年(1998) 7 月 7 日

(31) 優先権主張番号 特願平10-37590

(32) 優先日 平10(1998) 2 月 19 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 98 号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤島 浩晃

大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 98 号 住

友化学工業株式会社内

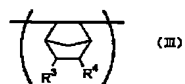
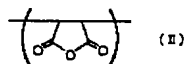
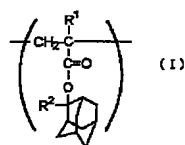
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 樹脂と酸発生剤を含有し、エキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、基板への接着性や耐ドライエッチング性に優れ、また解像度や感度などの性能が良好なものを提供する。

【解決手段】 酸発生剤とともに、下式 (I) 及び (I I)、場合によりさらに下式 (I I I) で示される各重合単位を含む樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

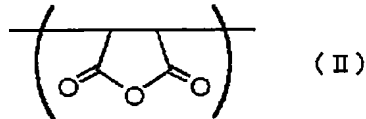
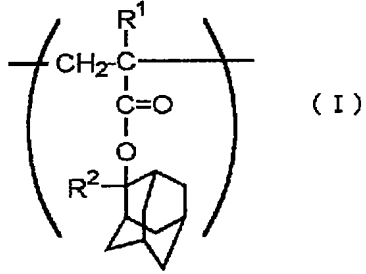


R¹ は水素又はメチルを表し、R² はアルキルを表し、

R³ 及び R⁴ は互いに独立に、水素、アルキル、ヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ又は置換されてもよいアルコキシカルボニルを表すか、又は両者が一緒になってカルボン酸無水物残基を形成する。ここで用いる樹脂は、上記各式に相当するモノマーの共重合により製造できる。この樹脂は、別の重合単位を含むこともできる。

【特許請求の範囲】

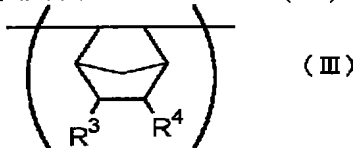
【請求項 1】 下式 (I) 及び (II)



(式中、 R^1 は水素又はメチルを表し、 R^2 は炭素数 1～8 のアルキルを表す) で示される各重合単位を含む樹脂、及び酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 該樹脂が、式 (I) で示される重合単位へ導くためのモノマーを 20～70 モル% 及び式 (II) で示される重合単位へ導くためのモノマーを 20～70 モル% 含むモノマー混合物の共重合によって得られる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 該樹脂がさらに、下式 (III)



(式中、 R^3 及び R^4 は互いに独立に、水素、炭素数 1～3 のアルキル、炭素数 1～3 のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは置換されていてもよい全炭素数 2～9 のアルコキシカルボニルを表すか、又は R^3 と R^4 が一緒になって、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})-$ で示されるカルボン酸無水物残基を形成する) で示される重合単位を含む請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】 R^3 及び R^4 の一方が水素、他方が水素、炭素数 1～3 のアルキル、炭素数 1～3 のヒドロキシアルキル、カルボキシル又は置換されていてもよい全炭素数 2～9 のアルコキシカルボニルである請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】 該樹脂が、式 (I) で示される重合単位へ導くためのモノマーを 20～70 モル%、そして式 (I) 及び式 (III) で示されるそれぞれの重合単位へ導くための各モノマーを合計で 20～70 モル% 含むモノマー混合物の共重合によって得られる請求項 3 又は 4 記載の組成物。

【請求項 6】 該樹脂がさらに、アルキルで置換されていてもよいブチロラクトン残基を有する重合単位及び/又は無水イタコン酸から導かれる重合単位を含む請求項 1

～5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】 該樹脂及び該酸発生剤を、2-ヘプタノン含有する溶剤に溶解してなる請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

10 【0002】

【従来の技術】 半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436 nm の g 線、波長 365 nm の i 線、波長 248 nm の KrF エキシマレーザと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長 193 nm の ArF エキシマレーザが有望視されている。

20

【0003】 ArF エキシマレーザ露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArF エキシマレーザ光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

30

【0004】 ArF エキシマレーザ露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでも、D.C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, pp.387-398 (1996) に記載されるような各種の樹脂が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来公知の樹脂では、特にその極性が足りない場合に、現像時の接着性不足から、現像剥がれを起こしやすいという問題があった。また、リソグラフィで形成されたレジストパターンのレジスト層を保護膜としてドライエッチングすることにより、集積回路が形成されることから、レジストには、耐ドライエッチング性に優れることも求められている。

40

【0006】 本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArF や KrF などのエキシマレーザリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、基板への接着性や耐ドライエッチング性に優れ、また解像度や感度などの各種のレジスト性能が良好なもの

50

を提供することにある。

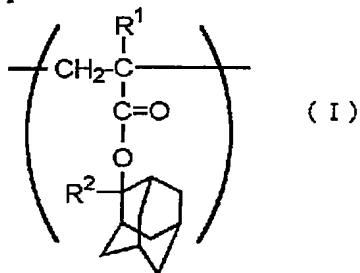
【0007】本発明者らは、化学増幅型のポジ型レジスト組成物を構成する樹脂として、特定構造の重合単位を有するものを用いることにより、基板への接着性や耐ドライエッチング性が改良されることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

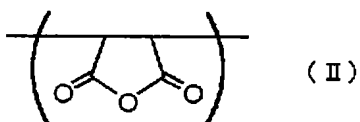
【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、2-アルキル-2-アダマンチルを酸解裂基として有する(メタ)アクリル酸エステル系の重合単位及び無水マレイン酸から導かれる重合単位を必須に含む樹脂、並びに酸発生剤を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0009】ここで、2-アルキル-2-アダマンチルを酸解裂基として有する(メタ)アクリル酸エステル系の重合単位とは、下式(I)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル由来の単位をいい、また無水マレイン酸から導かれる重合単位とは、下式(II)で示される単位をいう。

【0010】



(I)

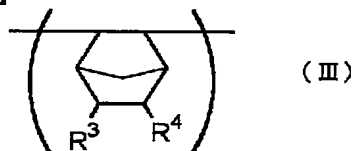


(II)

【0011】式中、R¹ は水素又はメチルを表し、R² は炭素数1～8のアルキルを表す。

【0012】また、本発明の組成物に用いる樹脂は、上記式(I)で示される(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル由来の単位及び上記式(II)で示される無水マレイン酸由来の重合単位に加えて、他の重合単位を含むこともできる。適当な他の重合単位として、ノルボルネン又はその誘導体から導かれ、下式(III)で示される置換されていてもよいノルボルネン由来の単位が挙げられる。

【0013】



(III)

【0014】式中、R³ 及びR⁴ は互いに独立に、水素、炭素数1～3のアルキル、炭素数1～3のヒドロキ

シアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは置換されていてもよい全炭素数2～9のアルコキシカルボニルを表すか、又はR³ とR⁴ が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。

【0015】

【発明の実施の形態】上記式(I)の重合単位を有する樹脂は、特開平9-73173号公報に記載され、また上記式(II)及び式(III)の各重合単位を有する樹脂は、T. I. Wallow et al., Proc. SPIE, Vol. 2724, pp. 355-364 (1996)に記載されているが、式(I)の重合単位及び式(II)の重合単位を組み合わせることにより、また場合によってはさらに式(III)の重合単位を組み合わせることにより、ドライエッチング耐性、解像度及び接着性の改善が図られる。

【0016】式(I)中のR² は、炭素数1～8のアルキルであり、このアルキルは通常、直鎖であるのが有利であるが、分岐していてもよい。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチルなどが挙げられる。式(I)のなかでR¹ が水素のもの、すなわちアクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとするものは、基板への接着性の改良効果が一層顕著である。

【0017】式(III)中のR³ 及びR⁴ はそれぞれ、水素、炭素数1～3のアルキル、炭素数1～3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ又は全炭素数2～9のアルコキシカルボニルであることができ、さらには、R³ とR⁴ が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。R³ 及び/又はR⁴ がアルコキシカルボニルである場合、上の定義にある全炭素数とは、カルボニルの炭素を含む意味である。また、このアルコキシカルボニルにおけるアルコキシはさらに置換基を有してもよく、具体的な置換基としては、例えばヒドロキシルなどが挙げられる。R³ 及び/又はR⁴ がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられ、さらに、R³ 及び/又はR⁴ がアルコキシカルボニルである場合のアルコキシの具体例としては、メトキシ、エトキシ、tert-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、2-ヒドロキシエトキシなどが挙げられる。

【0018】式(I)及び(II)、場合によってはさらに式(III)の各重合単位を含む樹脂は、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル及び無水マレイン酸、任意にさらに、置換されていてもよい2-ノルボルネンの二成分又は三成分をそれぞれ必須の構成モノマーとして共重合を行うことにより、製造できる。

【0019】またこの樹脂は、式(I)、(II)及び(III)以外の重合単位を含むこともできる。任意に含有し

うる他の重合単位は、芳香環を持たず、そして式 (I) 及び (III) 以外の脂環式環、ラクトン残基、式 (II) 以外の環状酸無水物残基などの環状構造を有するものが好ましい。脂環式環は特に、脂環式炭化水素残基、それも架橋炭化水素環であるのが好ましく、例えば、ボルナン環、ノルボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環、アダマンタン環などが挙げられる。より具体的には、(メタ) アクリル酸の脂環式エステルから導かれる重合単位、脂環式カルボン酸のビニルエステル又はイソプロペニルエステルから導かれる重合単位などを挙げることができる。さらには、遊離のカルボキシル基やアルコール性水酸基を部分的に含有することもできる。

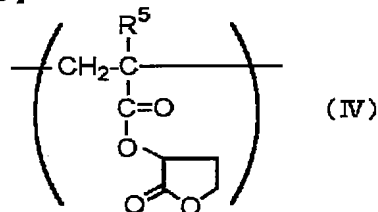
【0020】本発明で規定する樹脂は、式 (I) 及び (II)、任意にさらに式 (III) の各重合単位を組み合わせたことにより、接着性の向上が図られているが、本発明者らが先に特願平 10-12406 号で提案したような、ブチロラクトン残基を樹脂中に含有させることも、さらに接着性を向上させるという観点から有効である。ここでいうブチロラクトン残基は、無置換であっても、またアルキルで置換されていてもよく、このアルキルは、メチル、エチル、プロピル及びブチルのように、炭素数 1～4 程度であることができる。このブチロラクトン残基は、例えば、エステル結合やエーテル結合の形で樹脂基体に結合することができる。ブチロラクトン残基における結合手の位置は特に限定されないが、例えば、ブチロラクトンの α -位 (すなわち 2-位) から結合手の出ているものであることができる。このようなブチロラクトン残基は、例えばアクリル酸やメタクリル酸のエステルのような形で、樹脂の主鎖に直接つながっていてもよいし、脂環式環にブチロラクトン残基がエステル結合又はエーテル結合し、その脂環式環が樹脂の主鎖にエステル結合又はエーテル結合するような形でよい。

【0021】樹脂中にブチロラクトン残基を導入するには、ブチロラクトン残基を有するモノマーを、前記の (メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチル及び無水マレイン酸とともに、あるいは任意にさらに、置換されていてもよいノルボルネンとともに共重合する方法が一般に採用されるが、カルボキシル基やアルコール性水酸基を有する樹脂を、ブチロラクトンエステルにしたりブチロラクトンエーテルにする方法も採用しうる。モノマー又は樹脂中にブチロラクトン残基を導入するためのエステル化やエーテル化には、例えば、アルキルで置換されていてもよいブチロラクトンのハロゲン置換体を用いることができる。ブチロラクトン残基を有するモノマーとしては、例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0022】ブチロラクトン残基を有する重合単位とし

て、典型的には、下式 (IV) で示されるものを挙げることができる。

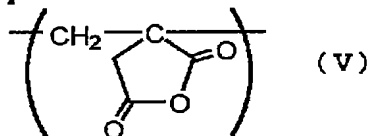
【0023】



10 【0024】式中、 R^5 は水素又はメチルを表す。

【0025】また、特開平 7-234511 号公報に記載されるような、無水イタコン酸から導かれる重合単位を樹脂中に含ませることも、接着性及び耐ドライエッチング性の点で有効である。ここでいう無水イタコン酸由来の重合単位とは、下式 (V) で示されるものを意味する。

【0026】



20

【0027】化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂は一般に、それ自体ではアルカリに不溶ないし難溶であるが、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものであり、本発明に用いる樹脂では、前記式 (I) 中の 2-アルキル-2-アダマンチル基が酸の作用により解裂する。したがって、式 (I) の重合単位を有することにより、この樹脂を含有するレジスト組成物はポジ型に作用するが、必要に応じて、酸の作用により解裂する基を有する他の重合単位を含んでもよい。

30

【0028】酸の作用により解裂する他の基として、具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、tert-ブチルエステルに代表される炭素数 1～6 程度のアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くためのモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでよく、さらには、Iwas

50

a et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, pp.447-456 (1996)に記載されるような、脂環式カルボン酸エステルの脂環式基がアクリル酸又はメタクリル酸とエステルを形成したものでよい。

【0029】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や任意に含まれる他の重合単位の種類などにより変動するが、一般には、式(I)で示される重合単位へ導くためのモノマーである(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルを20~70モル%の範囲で、そして式(II)で示される重合単位へ導くためのモノマーである無水マレイン酸及び任意に導入される式(III)で示される重合単位へ導くためのモノマーである置換されていてもよいノルボルネンを合計20~70モル%の範囲で用い、必要により他のモノマーを組み合わせて共重合させるのが好ましい。式(II)の単位へ導くための無水マレイン酸と式(III)の単位へ導くためのノルボルネン又はその誘導体を共重合した場合は通常、交互共重合体になる。式(I)、(II)及び(III)で示される各重合単位へ導くためのモノマーの合計は、他のモノマーを併用する場合であっても、モノマー全体の中で少なくとも40モル%、好ましくは50モル%以上を占めるようにして共重合を行うのが有利である。

【0030】また、ブチロラクトン残基を有する例えば式(IV)の重合単位又は無水イタコン酸から導かれる式(V)の重合単位を導入する場合は、それぞれに対応するモノマーを60モル%以下、好ましくは50モル%以下の範囲で使用しうる。ブチロラクトン残基を有する重合単位と無水イタコン酸から導かれる重合単位の両方を導入する場合も、それぞれに対応するモノマーを合計で60モル%以下、好ましくは50モル%以下とするのが適当である。さらに、式(I)で示される重合単位以外の、酸の作用により解裂する基を有する重合単位を導入する場合、その量は50モル%以下が好ましい。この樹脂は、式(I)の重合単位中に脂環式環を有するので、それとは別に脂環式環を有する重合単位を設けなくてもよいが、脂環式環を有する重合単位は、全体で20モル%以上存在するのが好ましい。

【0031】本発明のレジスト組成物におけるもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0032】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタン

スルホネート、ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0033】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

【0034】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキサラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシ

チリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペンチルオキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、

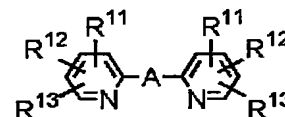
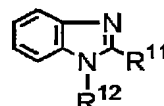
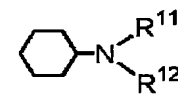
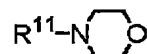
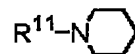
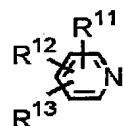
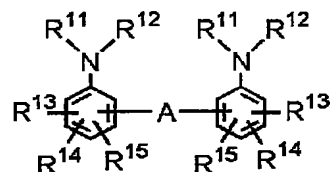
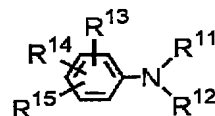
【0035】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート (通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート (通称 α -メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、

【0036】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル) (フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0037】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0038】また、一般に化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0039】



【0040】式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1~6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5~10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6~10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1~6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0041】本発明のレジスト組成物は、その全固形分重量を基準に、樹脂を80~99.9重量%、そして酸発生剤を0.1~20重量%の範囲で含有するのが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分重量を基準に、0.0001~1重量%の範囲、さらには0.001重量%以上、また0.2重量%以下の割合で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0042】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチル

エーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラク톤のような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせる用いることができる。なかでも2-ヘプタノンを溶剤とした場合は、塗布性に優れ、また解像度においても優れた結果が得られる。2-ヘプタノンは、単独で又は他の溶剤と組み合わせる用いることができるが、上記のような効果を有効に発揮させるためには、溶剤全体のうち、2-ヘプタノンを少なくとも50重量%の割合とするのが有利である。

【0043】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

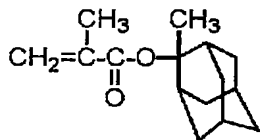
【0044】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0045】合成例1(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成)

2-メチル-2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド78.4g(2-メチル-2-アダマンタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを収率75%で得た。

【0046】

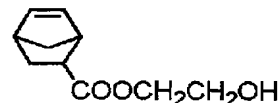


【0047】合成例2(5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシエチルの合成)

J.C. Jung et al., Journal of Photopolymer Science 50

and Technology, Vol.10, No.4, pp. 529-534 (1997)に記載される方法に従って、蒸留してすぐのジシクロペンタジエン150gを反応容器に仕込み、内温が40℃を越えないように維持しながら、そこにアクリル酸2-ヒドロキシエチル242gを滴下した。滴下終了後、12時間室温で攪拌し、反応マスを減圧蒸留することにより、次式で示される5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシエチル193gを得た(収率70%)。

【0048】



【0049】合成例3(5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルの合成)

蒸留してすぐのシクロペンタジエン100gを反応容器に仕込み、内温が40℃を超えないように維持しながら、そこへアクリル酸メチル120gを滴下した(シクロペンタジエン:アクリル酸メチルのモル比1:0.9)。

滴下終了後、さらに12時間攪拌を続けた。その後、減圧下で蒸留することにより、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルを収率85%で得た。

【0050】合成例4(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸の合成)

5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物165g、エタノール100g及び30%水酸化ナトリウム水溶液400gを仕込み、70℃で8時間攪拌した。その後、反応マスをトルエンを100g加えて抽出し、続いて水層に、pHが2.0になるまで塩酸を滴下した。析出した結晶を濾過、水洗、乾燥して、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸を収率50%で得た。

【0051】合成例5(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジメチルの合成)

合成例4の方法により得られた5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸30gをメタノール50gに溶解し、そこに50%水酸化ナトリウム水溶液50gを加え、20℃にてジメチル硫酸63gを滴下した。その後、室温で12時間攪拌し、反応マスをトルエン/水にて抽出し、有機層を濃縮することにより、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジメチルを収率95%で得た。

【0052】合成例6(5-ノルボルネン-2-カルボニトリルの合成)

蒸留してすぐのシクロペンタジエン100gを反応容器に仕込み、内温が40℃を超えないように維持しながら、そこへアクリロニトリル62gを滴下した(シクロペンタジエン:アクリロニトリルのモル比1:0.8)。

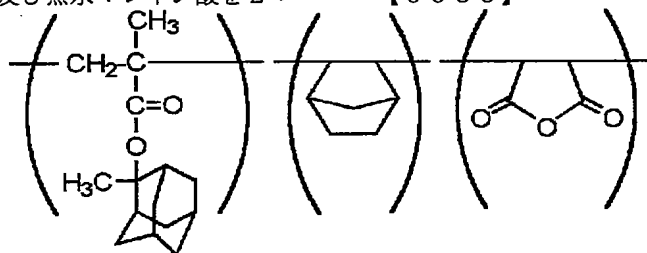
滴下終了後、さらに12時間攪拌を続けた。その後、減圧下で蒸留することにより、5-ノルボルネン-2-カルボニトリルを収率85%で得た。

【0053】合成例7(アクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成)

2-メチル-2-アダマンタノール166g、トリエチルアミン303g及びメチルイソブチルケトン500gを60℃で攪拌し、そこにアクリル酸クロリド136gを滴下した。滴下終了後さらに6時間攪拌を続け、次に抽出し、蒸留することにより、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを収率92%で得た。

【0054】合成例8（樹脂A1の合成）

合成例1で得られたメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、2-ノルボルネン及び無水マレイン酸を2：

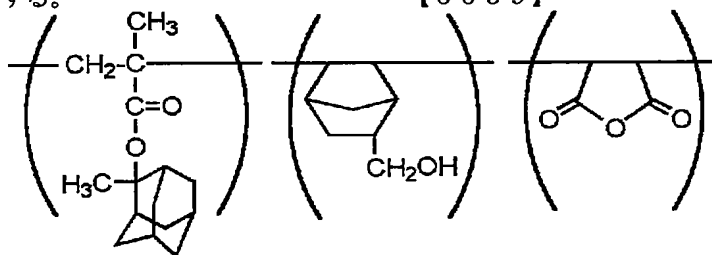


【0056】合成例9（樹脂A2の合成）

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、2-ノルボルネン及び無水マレイン酸を3：1：1のモル比（20.0g：2.7g：2.8g）で仕込んだ以外は、合成例8と同様に操作して、重量平均分子量が約6,000の共重合体を得た。これを樹脂A2とする。

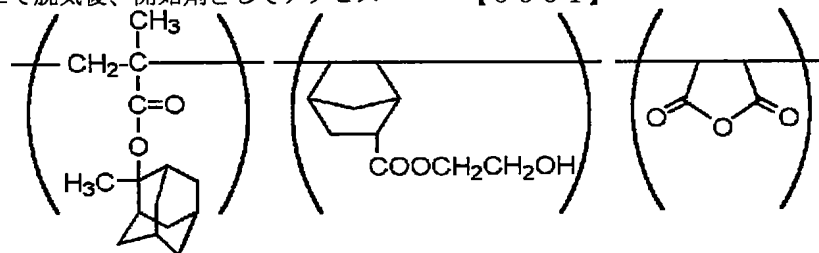
【0057】合成例10（樹脂A3の合成）

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、2-ノルボルネン及び無水マレイン酸を4：3：3のモル比（20.0g：6.0g：6.3g）で仕込んだ以外は、合成例8と同様に操作して、重量平均分子量が約6,000の共重合体を得た。これを樹脂A3とする。



【0060】合成例12（樹脂A5の合成）

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、合成例2で得られた5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシエチル及び無水マレイン酸を2：1：1のモル比（20.0g：7.8g：4.2g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。窒素バブリングにて脱気後、開始剤としてアゾビス



【0062】合成例13（樹脂A6の合成）

1：1のモル比（20.0g：4.0g：4.2g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、90℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約6,000の共重合体を得た。これを樹脂A1とする。

【0055】

【0058】合成例11（樹脂A4の合成）

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-メタノール及び無水マレイン酸を2：1：1のモル比（20.0g：5.3g：4.2g）で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、90℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約6,000の共重合体を得た。これを樹脂A4とする。

【0059】

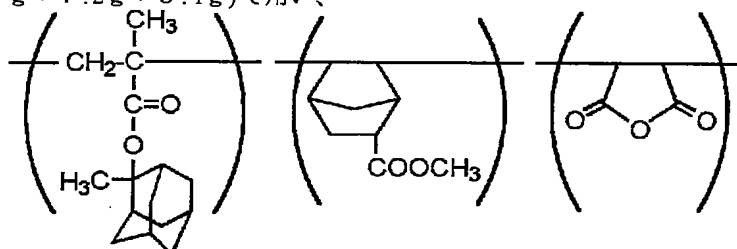
イソブチロニトリルを全モノマー量に対して1モル%添加し、85℃に昇温して8時間攪拌した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約7,000の共重合体を得た。これを樹脂A5とする。

【0061】

ボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシエチル及び無水マレイン酸を4:3:3のモル比(20.0g:11.7g:6.3g)で仕込んだ以外は、合成例12と同様に操作して、重量平均分子量が約7,000の共重合体を得た。これを樹脂A6とする。

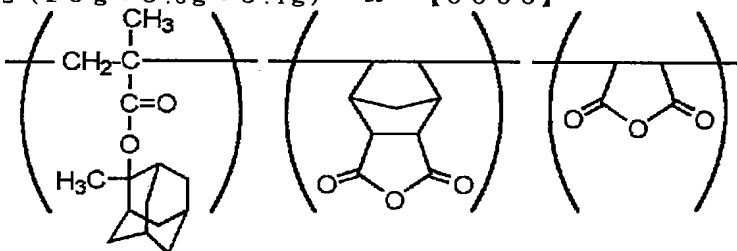
【0063】合成例14 (樹脂A7の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル及び無水マレイン酸を2:1:1のモル比(15g:7.2g:3.4g)で用い、



【0065】合成例15 (樹脂A8の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物及び無水マレイン酸を2:1:1のモル比(15g:5.6g:3.4g)で用い、

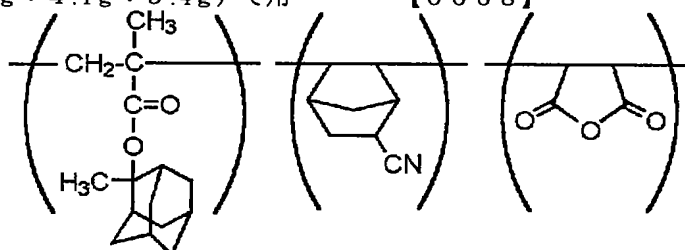


で用い、他は合成例14と同様に操作した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約5,000の共重合体を得た。これを樹脂A8とする。

【0066】

【0067】合成例16 (樹脂A9の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボニトリル及び無水マレイン酸を2:1:1のモル比(15g:4.1g:3.4g)で用い、

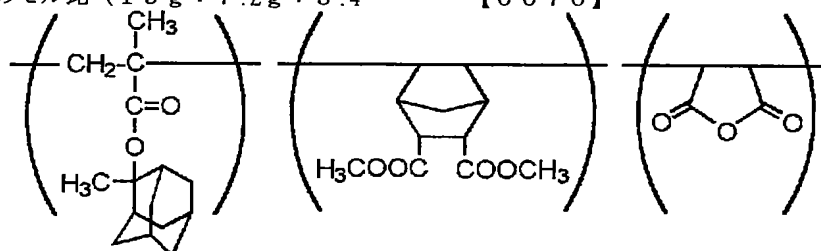


い、他は合成例14と同様に操作した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約5,000の共重合体を得た。

【0068】

【0069】合成例17 (樹脂A10の合成)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジメチル及び無水マレイン酸を2:1:1のモル比(15g:7.2g:3.4g)で用い、



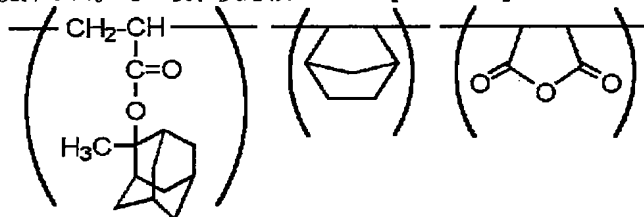
g)で用い、他は合成例14と同様に操作した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約5,000の共重合体を得た。これを樹脂A10とする。

【0070】

【0071】合成例18 (樹脂A11の合成)

50 アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、ノルボルネン

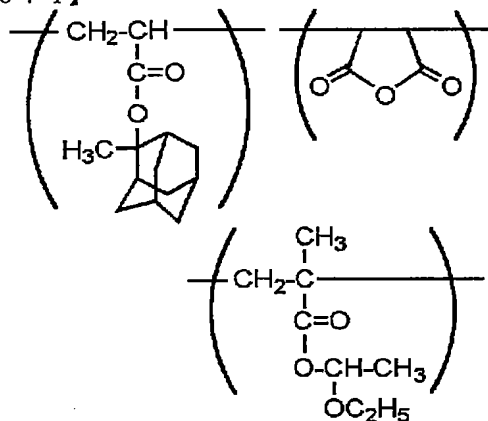
ン及び無水マレイン酸を4:3:3のモル比(20g:6.9g:7.2g)で仕込み、テトラヒドロフラン60gを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加し、65℃に昇温して8時間撹拌した。その後、反応液



【0073】合成例19(樹脂A12の合成)

アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル及び無水マレイン酸を4:3のモル比(20g:7.2g)で混合し、そこに全モノマーの2重量倍のテトラヒドロフランを加えて溶液とした。さらに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%加え、その後65℃に昇温し、12時間撹拌した。反応マスを冷却後、大量のメタノールに注いで沈澱させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約6,000の共重合体を得た。

【0074】



【0077】実施例1~8及び比較例1~2

各例毎に、表1に示す樹脂を10部、酸発生剤として4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート〔みどり化学(株)製〕を0.20部及びクエンチャーとして2,6-ジイソプロピルアニリンを0.015部用い、これらを表1に示す溶剤50部に溶かし、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。これを、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理したシリコンウェハー(水の接触角60°)又は有機反射防止膜を塗布したシリコンウェハーに、乾燥後の膜厚が0.455μmとなるよう塗布した。有機反射防止膜は、Brewer社の“DUV-18L”を、215℃、60秒のバーク条件で570Åの厚さとなるように塗布して形成させた。レジスト液塗布後のプリバークは、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。

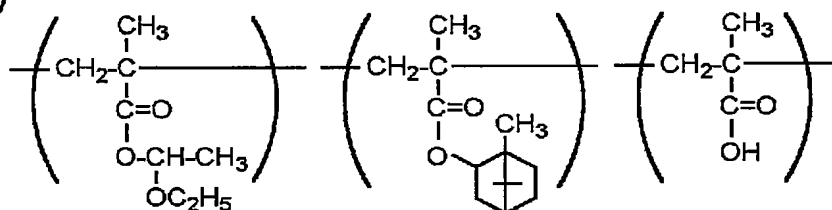
を大量のメタノールに注いで沈澱させる操作を3回行い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約6,000の共重合体を得た。これを樹脂A11とする。

【0072】

【0075】合成例20(樹脂AXの合成:比較用)

メタクリル酸1-エトキシエチル、メタクリル酸イソボルニル及びメタクリル酸を5:3:2のモル比(31.6g:26.7g:6.9g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈澱させる操作を2回行い、精製した。その結果、次式の各単位を有し、重量平均分子量が約10,000の共重合体を得た。これを樹脂AXとする。

【0076】



【0078】こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、KrFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR 2205 EX12B”、NA=0.55〕を用いて、ラインアンドスペースパターンを露光した。次に、ホットプレート上にて、表1に示す温度で60秒間のポストエキスポージャーバーク(PEB)を行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液又はそれを超純水で表1に示すように希釈した現像液により、60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、有機反射防止膜基板上に設けたレジスト膜から得られたパターンについて、以下の方法で感度及び解像度を調べた。

【0079】感度: 0.3μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量(実効感度)で表示した。

【0080】解像度: 実効感度の露光量で分離するラ

インアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0081】また、有機反射防止膜を設けない基板上のパターンについて接着性の評価を行い、 $0.3\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で基板に接着しているものを○、剥がれているものを×と表示

した。以上の結果を、用いた樹脂及び溶剤、PEBの温度並びに現像液の希釈割合とともに表1に示す。

【0082】

【表1】

例 No.	樹脂	溶剤*	PEB	現像液	実効感度	解像度	接着性
実施例 1	A1	PGMEA	120℃	希釈なし	35 mJ/cm ²	0.21 μm	○
" 2	A1	MAK	120℃	希釈なし	40 mJ/cm ²	0.19 μm	○
" 3	A2	"	120℃	希釈なし	30 mJ/cm ²	0.19 μm	○
" 4	A3	"	120℃	希釈なし	30 mJ/cm ²	0.20 μm	○
" 5	A4	"	120℃	希釈なし	60 mJ/cm ²	0.18 μm	○
" 6	A4	"	130℃	希釈なし	35 mJ/cm ²	0.20 μm	○
" 7	A5	"	120℃	希釈なし	40 mJ/cm ²	0.19 μm	○
" 8	A6	"	120℃	希釈なし	55 mJ/cm ²	0.20 μm	○
比較例 1	AX	PGMEA	120℃	1/20希釈	40 mJ/cm ²	0.23 μm	○
" 2	AX	"	120℃	1/5 希釈	35 mJ/cm ²	0.25 μm	×

【0083】(表1の脚注)* 溶剤

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MAK : 2-ヘプタノン (別名メチルアミルケトン)

【0084】表1に示すとおり、本発明により樹脂A1～A6を用いたレジストは、現像液濃度が高くても現像剥がれを起こすことがなく、基板に対する接着性に優れている。また解像度も改良されており、感度が大きく損なわれることもない。

【0085】実施例9～16

各例毎に、表2に示す樹脂を10部、酸発生剤として4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート〔みどり化学(株)製〕を0.20部及びクエンチャーとして2, 6-ジイソプロピルアニリンを0.015部用い、これらを2-ヘプタノン45部に溶かし、さらに孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。これを、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコンウェハー(水の接触角 60° のものと 50° のもの)又は有機反射防止膜を塗布したシリコンウェハーに、乾燥後の膜厚が $0.455\mu\text{m}$ となるように塗布した。有機反射防止膜は、Brewer社の“DUV-42”を 215°C 、60秒のベーク条件で 570\AA の厚さとなるように塗布して形成させた。レジスト液塗布後のプリベークは、 120°C 、60秒の条件でダイレクトホットプレート上で行った。

【0086】こうしてレジスト膜を形成したウェハー

に、KrFエキシマステッパ〔(株)ニコン製の“NSR 2205 EX12B”、NA=0.55〕を用いて、ラインアンドスペースパターンを露光した。次に、ホットプレート上にて表2に示す温度で60秒間のポストエキスポージャーベーク(PEB)を行い、さらに、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、有機反射防止膜基板上に設けたレジスト膜から得られたパターンについて、実施例1～8と同様の方法で感度及び解像度を調べた。また、有機反射防止膜を設けていない基板上的パターンについても、実施例1～8と同様の方法で接着性の評価を行った。以上の結果を、用いた樹脂及びPEBの温度とともに表2に示す。

【0087】なお、ここでは、水の接触角が 60° のシリコンウェハーと 50° のシリコンウェハーを用いたが、基板の水に対する接触角が大きいほど、水に濡れにくい、すなわち有機性が高いことになり、有機物であるレジストに濡れやすくなるとともに、基板とレジストとの界面へ現像液が浸みこみにくくなるので、現像時の剥がれも少なくなる。逆に水に対する接触角が小さい基板ほど、レジストが接着しにくいことになる。したがって、水に対する接触角が小さい基板に対しても剥がれないレジストのほうが、接着性に優れているといえる。

【0088】

【表2】

例 No.	樹脂	PEB	実効感度	解像度	接 着 性
					接触角 60° 接触角 50°

21						22	
実施例 9	A7	120°C	33 mJ/cm ²	0.21 μm	○	×	
実施例 10	A8	120°C	28 mJ/cm ²	0.21 μm	○	×	
実施例 11	A9	120°C	28 mJ/cm ²	0.21 μm	○	×	
実施例 12	A10	120°C	32 mJ/cm ²	0.22 μm	○	×	
実施例 13	A11	110°C	33 mJ/cm ²	0.20 μm	○	○	
実施例 14	A11	120°C	25 mJ/cm ²	0.21 μm	○	○	
実施例 15	A1	120°C	37 mJ/cm ²	0.21 μm	○	×	
実施例 16	A12	110°C	25 mJ/cm ²	0.20 μm	○	○	

【0089】表 2 に示すとおり、いずれの実施例も、良好な感度、解像度及び基板への接着性を示しており、特にアクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルを原料とした樹脂 A11 又は A12 を用いたレジストは、水に対する接触角が 50° の基板に対しても現像剥がれを起こすことなく、接着性が一層改良されている。

【0090】なお、実施例 1～16 のレジストから得られるパターンは、耐ドライエッチング性も良好である。またこれらのレジスト組成物は、ArF エキシマレーザ-露光機による露光でも、同様に優れた性能のレジスト

10 パターンを与える。

【0091】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、基板への接着性に優れ、また耐ドライエッチング性も良好であり、さらには感度や解像度などのレジスト諸性能も良好な水準に保たれる。したがって、このレジスト組成物は、KrF エキシマレーザ-や ArF エキシマレーザ-などを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

20

30

40

50